

化学 I ・ 化学 II

次の三つの問題①, ②, ③の解答を, 一枚の答案用紙に問題番号を付けて記入しなさい。計算を要する問いには計算過程を含めること。計算に必要なならば, 次の値を用いなさい。

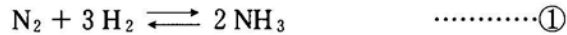
原子量 H : 1.0, C : 12.0, O : 16.0, S : 32.0, Pb : 207.0

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

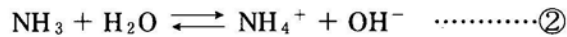
また, 問題中の体積の単位記号 L は, リットルを表す。

1 アンモニアに関する以下の問いに答えなさい。

窒素, 水素, アンモニアの間には①式で表される化学平衡が成り立っている。



また, アンモニアは水溶液中で②式のように電離して, 電離平衡が成立している。このとき, アンモニアの電離定数 K_b は③式で表される。

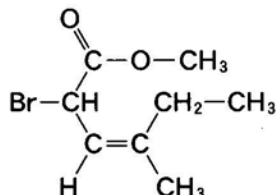


$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \text{.....③}$$

- (1) アンモニアを構成する各元素の酸化数を答えなさい。
- (2) 窒素と水素からアンモニアができる反応で酸化された物質, 還元された物質を答えなさい。
- (3) 体積 $V(\text{L})$ の密閉容器に窒素 2 mol と水素 6 mol を入れ, ある一定温度で反応させたところ平衡状態でアンモニアが 3 mol 生成した。①式の平衡定数 $K[(\text{L/mol})^2]$ を V を用いて表しなさい。
- (4) 窒素と水素からアンモニアができる反応の熱化学方程式を書きなさい。ただし, $\text{N} \equiv \text{N}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{H}-\text{H}$ の結合エネルギーはそれぞれ 946 kJ/mol, 391 kJ/mol, 436 kJ/mol とする。また, すべての成分は気体であるとする。

- (5) ①式の反応が平衡状態にあるとき、次のア、イ、ウの変化を与えた場合、平衡はどのように移動するか。そう考えた理由も示すこと。
- ア. 圧力一定で温度を上げる。
 - イ. 温度一定で圧力を上げる。
 - ウ. 温度、圧力一定でアルゴンを加える。
- (6) アンモニアの工業的製法であるハーバー・ボッシュ法は①式の反応を高温・高圧下(400~500℃, $8 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7$ Pa)で鉄酸化物を添加して行う。鉄酸化物を添加する場合としない場合では、反応速度はどのように変化するか。また、平衡状態におけるアンモニアの生成量はどのように変化するか、それぞれ答えなさい。
- (7) 4 mol/Lのアンモニア水溶液 300 mLと 2 mol/Lの塩酸 300 mLを混合し、さらに水を加えて全量を 1 Lとして緩衝液を調製した。この緩衝液の pH を求めなさい。③式の電離定数 K_b は 1.8×10^{-5} mol/L, 水のイオン積 K_w は 1.0×10^{-14} (mol/L)² として計算し、有効数字は 2 桁で答えなさい。必要であれば $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 2 = 0.30$ の値を用いなさい。
- (8) (7)で調製した溶液が、緩衝作用を示す理由を具体的に説明しなさい。

- 2 次の文章を読んで以下の問いに答えなさい。化学構造式は下の例にならって記すこと。



分子量が 120 以下で炭素，酸素，水素だけから構成される構造異性体 A と B の化学構造式を決定するため，以下のような実験を行った。

実験 1

148 mg の A を燃焼させると二酸化炭素 352 mg と水 180 mg が得られた。

実験 2

金属ナトリウムを A と B にそれぞれ加えると，どちらも気体が発生した。

実験 3

ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を A と B にそれぞれ加えて加熱すると，A は黄色沈殿 C を生じたが，B は沈殿が生成しなかった。

実験 4

二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液で A をおだやかに酸化すると中性の化合物 D が得られたが，B を同じ条件で反応させても反応しなかった。

- (1) 実験 1 の結果から A の分子式を求めなさい。
- (2) A の燃焼の化学反応式を示しなさい。
- (3) (1) で求めた分子式をもつ構造異性体の化学構造式をすべて書きなさい。光学異性体が存在するものについては，化学構造式中の不斉炭素原子に * 印を付しなさい。
- (4) A と B の化学構造式を書きなさい。これらの化学構造式を決定した過程についても説明すること。
- (5) 実験 2 に示した A と金属ナトリウムの反応の化学反応式を示しなさい。
- (6) 実験 3 で得られた黄色沈殿 C の化学構造式を書きなさい。
- (7) 実験 4 で得られた D の化学構造式を書きなさい。
- (8) 化合物 D に含まれる官能基の名前を答えなさい。

3 電池に関する次の(A), (B)について答えなさい。

(A) 実用的な一次電池であるマンガン乾電池は、次の電池式で表される。



マンガン乾電池が放電するとき、負極の亜鉛はアンモニウムイオンと反応して錯イオンを形成して、水素イオンが発生する。発生した水素イオンは正極の MnO_2 と反応して、化合物 $\text{MnO}(\text{OH})$ を生成する。

- (1) 負極および正極における放電時の反応を電子 e^- を含むイオン反応式で示しなさい。
- (2) 現在では、マンガン乾電池と同じ正極活物質と負極活物質を用いるアルカリマンガン乾電池が広く用いられている。アルカリマンガン乾電池のすぐれている点を化学的に説明しなさい。

(B) 自動車用電源に使われる鉛蓄電池は代表的な二次電池であり、正極に酸化鉛(IV)、負極に鉛、電解液に完全充電状態での密度が約 1.3 g/cm^3 の希硫酸を用いており、放電すると両電極の表面に水に不溶な硫酸鉛(II)が形成される。

- (1) 負極および正極における放電時の反応を電子 e^- を含むイオン反応式で示しなさい。
- (2) 電流 5.00 A で放電を行い、 $9.65 \times 10^4 \text{ C}$ の電気量を取り出した。このとき何秒を要したかを求めなさい。また負極および正極の質量変化は何gか。それぞれ求めなさい。
- (3) 鉛蓄電池の放電を行った時、電解液の希硫酸の密度はどのように変化するか。理由とともに答えなさい。
- (4) 電解液の希硫酸の体積が 1.00 L 、濃度 5.00 mol/L 、密度 1.28 g/cm^3 のとき、(2)の放電を行った後の硫酸の質量パーセント濃度を求めなさい。